

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 4 日 (04.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/72417 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/74, (YOSHINAKA, Masahiro) [JP/JP]; 千 299-0107 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).  
21/12, 32/00, C10G 25/00, C01B 3/38
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02861 (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 千 105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 2 日 (02.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:  
特願2000-96487 2000 年 3 月 31 日 (31.03.2000) JP  
特願2000-96490 2000 年 3 月 31 日 (31.03.2000) JP  
特願2000-214145 2000 年 7 月 14 日 (14.07.2000) JP  
特願2000-214146 2000 年 7 月 14 日 (14.07.2000) JP  
特願2000-214147 2000 年 7 月 14 日 (14.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 千 100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 勝野 尚 (KAT-SUNO, Hisashi) [JP/JP], 松田 聡 (MATSUDA, Satoshi) [JP/JP], 齋藤一仁 (SAITO, Kazuhito) [JP/JP], 吉仲正浩
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DESULFURIZING AGENT FOR HYDROCARBON DERIVED FROM PETROLEUM, METHOD FOR PRODUCING HYDROGEN FOR USE IN FUEL CELL AND METHOD FOR PRODUCING NICKEL-BASED DESULFURIZING AGENT

(54) 発明の名称: 石油系炭化水素用脱硫剤、燃料電池用水素の製造方法及びニッケル系脱硫剤の製造方法

(57) Abstract: A desulfurizing agent for hydrocarbons derived from petroleum comprising a silica-alumina carrier having a Si/Al molar ratio of 10 or less and nickel carried thereon; a desulfurizing agent for hydrocarbons derived from petroleum which comprises a carrier and a metal component carried thereon and has a specific surface area of pores having a pore diameter of 3 nm or less of 100 m<sup>2</sup>/g or more; a Ni-Cu based desulfurizing agent comprising a carrier and, carried thereon, (A) nickel, (B) copper and (C) an alkali metal or another metal; a desulfurizing agent for hydrocarbons derived from petroleum which comprises a carrier and a metal component carried thereon and has a hydrogen adsorption capacity of 0.4 mmol/g or more; and methods for producing these desulfurizing agents. The above desulfurizing agents are capable of adsorbing and removing with good efficiency the sulfur contained in hydrocarbons derived from petroleum to a content of 0.2 wt ppm or less and have a long useful life. The steam reforming of hydrocarbons derived from petroleum having been desulfurized by the use of an above desulfurizing agent allows the production of a hydrogen for use in a fuel cell with good efficiency.

[続葉有]

WO 01/72417 A1



---

(57) 要約:

S i / A l モル比が 1 0 以下のシリカーアルミナ担体にニッケルを担持した脱硫剤、担体上に金属成分を担持してなり、かつ細孔直径 3 n m 以下の細孔比表面積が 1 0 0 m<sup>2</sup> / g 以上の石油系炭化水素用脱硫剤、担体に (A) ニッケル、(B) 銅及び (C) アルカリ金属やその他金属を担持してなる N i - C u 系脱硫剤、担体上に金属成分が担持されてなり、かつ水素吸着量が 0 . 4 ミリモル / g 以上である石油系炭化水素用脱硫剤が開示されると共に、ニッケル系脱硫剤及びニッケル-銅系脱硫剤の製造方法が開示されている。

前記脱硫剤は、石油系炭化水素中の硫黄分を 0 . 2 重量 p p m 以下まで効率よく吸着除去することができ、かつ寿命も長い。また、この脱硫剤を用いて脱硫処理された石油系炭化水素を水蒸気改質処理することにより、燃料電池用水素を効果的に製造することができる。

## 明細書

石油系炭化水素用脱硫剤、燃料電池用水素の製造方法及びニッケル系脱硫剤の製造方法

### 技術分野

本発明は、石油系炭化水素用脱硫剤、燃料電池用水素の製造方法及びニッケル系脱硫剤の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、石油系炭化水素中の硫黄分を低濃度まで効果的に除去し得る寿命の長い脱硫剤及び上記脱硫剤を用いて脱硫処理された石油系炭化水素を水蒸気改質処理して、燃料電池用水素を製造する方法、並びに前記の優れた性能を有するニッケル系脱硫剤を効率よく製造する方法に関するものである。

### 背景技術

近年、環境問題から新エネルギー技術が脚光を浴びており、この新エネルギー技術の一つとして燃料電池が注目されている。この燃料電池は、水素と酸素を電気化学的に反応させることにより、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものであって、エネルギーの利用効率が高いという特徴を有しており、民生用、産業用あるいは自動車用などとして、実用化研究が積極的になされている。

この燃料電池には、使用する電解質の種類に応じて、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子型などのタイプが知られている。一方、水素源としては、メタノール、メタンを主体とする液化天然ガス、この天然ガスを主成分とする都市ガス、天然ガスを原料とする合成液体燃料、さらには石油系のLPG、ナフサ、灯油

などの石油系炭化水素の使用が研究されている。

燃料電池を民生用や自動車用などに利用する場合、上記石油系炭化水素、特に灯油は、保管及び取扱いが容易である上、ガソリンスタンドや販売店など、供給システムが整備されていることから、水素源として有利である。

しかしながら、石油系炭化水素は、メタノールや天然ガス系のものに比べて、硫黄分の含有量が多いという問題がある。この石油系炭化水素を用いて水素を製造する場合、一般に、該炭化水素を、改質触媒の存在下に水蒸気改質又は部分酸化改質処理する方法が用いられる。このような改質処理においては、上記改質触媒は、炭化水素中の硫黄分により被毒を受けるため、触媒寿命の点から、該炭化水素に脱硫処理を施し、硫黄分含有量を、通常 0.2 重量 ppm 以下にすることが肝要である。

石油系炭化水素の脱硫方法としては、これまで多くの研究がなされており、例えば Co-Mo/アルミナや Ni-Mo/アルミナなどの水素化脱硫触媒と ZnO などの硫化水素吸着剤を用い、常圧～5 MPa の压力下、200～400℃ の温度で水素化脱硫する方法が知られている。この方法は、厳しい条件下で水素化脱硫を行い、硫黄分を硫化水素にして除去する方法であり、しかも硫黄分を 0.2 重量 ppm 以下にすることは困難であるため、燃料電池用の石油系炭化水素には適用しにくい。

一方、石油系炭化水素中の硫黄分を、水素化精製処理を行うことなく、温和な条件で吸着除去し、硫黄分を 0.2 重量 ppm 以下にし得る脱硫剤として、ニッケル系あるいはニッケル-銅系吸着剤が知られている〔特公平 6-65602 号公報、同平 7-115842 号公報、同平 7-115843 号公報、特開平 1-188405

号公報、同平 2-275701 号公報、同平 2-204301 号公報、同平 5-70780 号公報、同平 6-80972 号公報、同平 6-91173 号公報、同 6-228570 号公報（以上、ニッケル系吸着剤）、特開平 6-315628 号公報（ニッケル-銅系吸着剤）】。

これらのニッケル系あるいはニッケル-銅系吸着剤は、燃料電池用の石油系炭化水素に対して、脱硫剤として適用するのに有利であるが、いずれも脱硫剤としての寿命の面で実用的なレベルに達していない上、石油系炭化水素脱硫用に適した吸着剤の設計条件については、明らかでないのが実状である。特に、上記ニッケル-銅系吸着剤では、硫黄を効率よく脱硫するには未だ不十分であった。

#### 発明の開示

このような状況下で、本発明の第 1 の目的は、石油系炭化水素中の硫黄分を 0.2 重量 ppm 以下まで効率よく除去することができ、かつ寿命の長い工業的に有利な石油系炭化水素用として用いられる脱硫剤を提供することにある。また、第 2 の目的は、この脱硫剤を用いて脱硫処理された石油系炭化水素を水蒸気改質処理し、燃料電池用水素を製造する方法を提供することにある。さらに第 3 の目的は、石油系炭化水素中の硫黄分を極めて低濃度まで効率よく除去することができ、かつ寿命の長い工業的に有利な石油系炭化水素用のニッケル系又はニッケル-銅系脱硫剤を製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の組成のシリカーアルミナ担体にニッケルを担持した脱硫剤、金属成分を担体に担持してなり、かつ特定の細孔分布を有する脱

硫剤、シリカーアルミナ担体にニッケルと銅を担持させた触媒に、更にアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種を担持させた脱硫剤、あるいは水素吸着量が特定の値以上である脱硫剤が、石油炭化水素用の脱硫剤として第1の目的に適合し得ることを見出した。また、これらの脱硫剤を用いて脱硫処理した石油系炭化水素を水蒸気改質処理することにより、燃料電池用水素が効率よく得られ、第2の目的を達成し得ることを見出した。

さらに、ニッケル源及びアルミニウム源を含む酸性水溶液又は酸性分散液とケイ素源を含む塩基性水溶液とを混合し、生成した固形分を焼成することにより、あるいはニッケル源、銅源及び担体を含む酸性水溶液又は酸性分散液と無機塩基を含む塩基性水溶液とを混合し、生成した固形物を焼成することにより、第3の目的を達成し得ることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づいて完成したのもである。

すなはち、本発明は、

(1) シリカーアルミナ担体に少なくともニッケルを担持した脱硫剤であって、上記シリカーアルミナ担体における  $\text{Si} / \text{Al}$  モル比が10以下であることを特徴とする脱硫剤（以下、脱硫剤Iと称す。）

(2) シリカーアルミナ担体上に少なくともニッケルを担持してなる石油系炭化水素用脱硫剤であって、細孔直径3 nm以下の細孔比表面積が  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることを特徴とする石油系炭化水素用脱硫剤（以下、脱硫剤IIと称す。）

(3) シリカーアルミナ担体に、(A) ニッケルと、(B) 銅と、(C) アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希

土類元素の中から選ばれる少なくとも一種とを担持してなるNi-Cu系脱硫剤（以下、脱硫剤Ⅲと称す。）、

（４）シリカーアルミナ担体上に少なくともニッケルが担持されており、かつ水素吸着量が0.4ミリモル/g以上であることを特徴とする石油系炭化水素用脱硫剤（以下、脱硫剤Ⅳと称す。）、

（５）上記脱硫剤Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ又はⅣを用いて石油系炭化水素を脱硫処理したのち、水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法、

（６）シリカーアルミナ担体上にニッケルを担持してなる脱硫剤を製造するに当たり、ニッケル源及びアルミニウム源を含むpH2以下の酸性水溶液または酸性分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液とを混合したのち、生成した固形物を取り出し、焼成することを特徴とするニッケル系脱硫剤の製造方法（以下、製造方法Ⅰと称す。）、

（７）シリカーアルミナ担体上にニッケル及び銅を担持してなる脱硫剤を製造する方法において、ニッケル源、銅源及び担体を含むpH2以下の酸性水溶液または酸性水分散液と、無機塩基を含む塩基性水溶液とを混合したのち、生成した固形物を焼成することを特徴とするニッケル-銅系脱硫剤の製造方法（以下、製造方法Ⅱ-aと称す。）、

（８）シリカーアルミナ担体上にニッケル及び銅を担持してなる脱硫剤を製造する方法において、ニッケル源、銅源及び担体を含むpH2以下の酸性水溶液または酸性水分散液と、無機塩基及び担体を含む塩基性水溶液とを混合したのち、生成した固形物を焼成することを特徴とするニッケル-銅系脱硫剤の製造方法（以下、製造方法Ⅱ-bと称す。）、

を提供するものである。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の脱硫剤 I は、 $\text{Si} / \text{Al}$  モル比が 10 以下のシリカーアルミナ担体にニッケルを担持してなる脱硫剤である。

この脱硫剤 I におけるシリカーアルミナ担体の  $\text{Si} / \text{Al}$  モル比が 10 を超えると十分に満足し得る脱硫性能を有するものが得られない。好ましい  $\text{Si} / \text{Al}$  モル比は 0.1 ~ 8 の範囲で選定される。また、ニッケルにの担持量は、金属ニッケルとして、脱硫剤全重量に基づき、通常 40 重量%以上が好ましい。

この担持量が 40 重量%未満では十分な脱硫性能が発揮されないおそれがある。また、担持量があまり多すぎると担体の割合が少なくなつて、脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となる。脱硫性能及び機械的強度などを考慮すると、この金属ニッケルのより好ましい担持量は、50 ~ 70 重量%の範囲である。

上記脱硫剤 I の製造方法については、後で詳細に説明する。

本発明の石油系炭化水素用脱硫剤 II は、担体上に金属成分を担持させたものであって、細孔直径 3 nm 以下の細孔比表面積が  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であるものが用いられる。

本発明者らの研究によると、脱硫剤の全表面積と、脱硫性能とはある程度の相関性を示すと考えられるが、細孔直径 3 nm 以下の細孔が有する表面積と脱硫性能との間には明確な相関性が存在することが確認された。

本発明においては、脱硫剤 II として、細孔直径 3 nm 以下の細孔比表面積が  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のものを用いることが必要である。この細孔比表面積が  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満では、脱硫活性成分である



金属の分散性が不十分となり、十分な脱硫性能を出せないおそれがある。この細孔比表面積の上限については特に制限はないが、あまり大きなものは製造が困難であるので、脱硫性能及び製造面などから、細孔直径 3 nm 以下の細孔比表面積は、 $100 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲が好ましく、特に  $120 \sim 220 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲が好ましい。

なお、前記細孔直径 3 nm 以下の細孔比表面積及び B E T 値は、以下に示す方法により測定した値である。

- ① B E T 比表面積は  $\text{N}_2$  吸着法により測定した。
- ② 細孔直径 3 nm 以下の細孔比表面積は、 $\text{N}_2$  吸着等温線を B J H 法により解析し、計算した。

本発明においては、該担体として、多孔質担体が好ましく、特に多孔質の無機酸化物が好ましい。このようなものとしては、例えばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、白土、粘土及び珪藻土などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、特にシリカーアルミナが好適である。

これらの担体上に担持させる金属成分としては、特にニッケル又は銅あるいはその両方が好適である。また、これらに必要な応じ、コバルト、鉄、マンガン、クロムなどの他の金属を少量混在させてもよい。

本発明においては、ニッケルの担持量は、脱硫剤全量に基づき、金属ニッケルとして 40 重量%以上が好ましい。この担持量が 40 重量%未満では十分な脱硫性能が発揮されないおそれがある。また、担持量があまり多すぎると担体の割合が少なくなって、脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となる。脱硫性能及び機械的

強度などを考慮すると、この金属ニッケルのより好ましい担持量は、50～70重量%の範囲である。また、ニッケルに加え更に銅を担持する場合は、銅の担持量は金属銅として脱硫剤全量に基づき、5～50重量%、更に10～35重量%が好ましい。この担持量が5重量%未満では硫黄吸着速度が低くなる場合があり、50重量%を超えると硫黄吸着容量が低くなる場合がある。ニッケルと銅を担持する場合は、その合計担持量は脱硫剤全量に基づき金属換算で60～90重量%、更に60～80重量%が好ましい。

該担体に金属成分を担持させる方法については特に制限はなく、含浸法、共沈法、混練法などの公知の任意の方法を採用することができる。

本発明の好ましい脱硫剤である、シリカーアルミナ担体上にニッケルあるいはニッケル-銅を担持させてなる脱硫剤は、例えば以下に示すような共沈法によって製造することができる。

この共沈法においては、まずニッケル源及びアルミニウム源、必要に応じ銅源を含む酸性水溶液又は酸性水性分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性水溶液又は酸性水分散液に用いられるニッケル源としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル及びこれらの水和物などが挙げられる。また銅源としては、例えば塩化銅、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅及びこれらの水和物などが挙げられる。更にアルミニウム源としては、硝酸アルミニウム、擬ペーマイト、ペーマイトアルミナ、パイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物や、γ-アルミナなどが挙げられる。

一方、塩基性水溶液に用いられるケイ素源としては、アルカリ水溶液に可溶であって、焼成によりシリカになるものであればよく、

特に制限されず、例えばオルトケイ酸、メタケイ酸及びそれらのナトリウム塩やカリウム塩、水ガラスなどが挙げられる。また、無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが挙げられる。

次に、このようにして調製した酸性の水溶液又は水分散液と塩基性水溶液を、それぞれ 50～90℃程度に加温して、両者を混合し、さらに 50～90℃程度の温度に保持して反応を完結させる。

次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、あるいは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、この固形物を公知の方法により 80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは 200～400℃の範囲の温度において焼成することにより、シリカーアルミナ担体上に金属成分が担持された脱硫剤が得られる。この際、前述の細孔分布を有する担体が形成され、かつ金属担持量が所望の値になるように、使用する原料の種類や量、反応条件、焼成条件などを選択する。

本発明の Ni-Cu 系脱硫剤Ⅲは、担体に、(A) ニッケル、(B) 銅及び (C) アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種が担持されたものである。ニッケル担持量及び銅担持量は、脱硫剤全量に基づき、それぞれ金属ニッケルとして 40～80 重量%及び金属銅として 5～50 重量%の範囲が好ましい。ニッケル担持量あるいは銅担持量が上記範囲より少ないと十分な脱硫性能が発揮されないおそれがあり、一方上記範囲を超えると担体の割合が少なくなって、脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となる。脱硫性能及び機械的強度などを考慮すると、このニッケルのより好ましい担持量は 5

0～70重量%の範囲であり、銅のより好ましい担持量は、10～35重量%の範囲である。

本発明の脱硫剤Ⅲにおいては、第三の金属として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種を担持させる。

ここで、アルカリ金属としては、カリウムやナトリウムなどが、アルカリ土類金属としては、カルシウムやマグネシウムなどが、遷移金属としては、マンガンや亜鉛などが、貴金属としては、白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウムなどが、希土類元素としては、ランタンやセリウムなどが好ましく挙げられる。

上記アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の各々の担体への担持量としては、アルカリ金属の場合1～10重量%、アルカリ土類金属の場合1～10重量%、遷移金属の場合2～10重量%、貴金属の場合0.1～5重量%、希土類元素の場合3～10重量%であることが好ましい。上記第三の金属担持量が上記範囲を逸脱する場合は、十分な脱硫性能が得られない場合がある。

これらの金属成分を担持する担体としては、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、マグネシア、珪藻土、白土、粘土又は酸化亜鉛から選ばれる少なくとも一種が挙げられ、このうち、シリカーアルミナ担体が好ましく、特に、脱硫性能などの点から、Si/Alモル比が10以下のシリカーアルミナ担体が好ましい。

また、本発明の脱硫剤Ⅲにおいては、脱硫性能及び脱硫剤の機械的強度などの点から、担持した総金属含有量が70～90重量%で、かつ担体が30～100重量%の範囲にあるのが好ましい。

本発明のNi-Cu系脱硫剤Ⅲの製造方法としては、上記の性状を有するものが得られる方法であればよく、特に制限はないが、以下に示す方法により、所望のNi-Cu系脱硫剤Ⅲを効率よく製造することができる。

まず、ニッケル源、銅源及びアルミニウム源を含むpH 2以下の酸性の水溶液又は水分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性の水溶液又は水分散液に用いられるニッケル源としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル及びこれらの水和物などが、銅源としては、例えば塩化銅、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅及びこれらの水和物などが挙げられる。これらのニッケル源や銅源は、それぞれ単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、アルミニウム源としては、擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ、バイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物や、 $\gamma$ -アルミナなどが挙げられる。これらの中で擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ及び $\gamma$ -アルミナが好適である。これらは粉体状、あるいはゾルの形態で用いることができる。また、このアルミニウム源は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記ニッケル源及びアルミニウム源を含む水溶液又は水分散液は、塩酸、硫酸、硝酸などの酸によって、pH 2以下に調整することが肝要である。このpHが2を超えると所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。この水溶液又は水分散液における固形分濃度としては特に制限はないが、5～20重量％程度が適当である。

一方、塩基性水溶液に用いられるケイ素源としては、アルカリ水溶液に可溶であって、焼成によりシリカになるものであればよく、特に制限されず、例えばオルトケイ酸、メタケイ酸、及びそれらの

ナトリウム塩やカリウム塩、水ガラスなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特にケイ酸ナトリウム水和物の一種である水ガラスが好適である。このケイ素源の使用量は、該ケイ素源中のケイ素原子と前記アルミニウム源中のアルミニウム原子のモル比（ $\text{Si} / \text{Al}$ モル比）が、通常10以下になるように選定することが好ましい。

また、無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが好ましく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特に炭酸ナトリウム単独又は炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとの組合わせが好適である。この無機塩基の使用量は、次の工程において、前記pH2以下の酸性の水溶液又は水分散液と、この塩基性水溶液を混合した場合、混合液が実質上中性から塩基になるように選ぶのが有利である。

また、この無機塩基は、全量を該塩基性水溶液の調製に用いてもよいし、あるいは一部を、上記酸性の水溶液又は水分散液と塩基性水溶液との混合後に加えてもよい。

本発明においては、このようにして調製したpH2以下の酸性水溶液又は水分散液と塩基性水溶液を、それぞれ50～90℃程度に加温したのち、両者を混合する。この混合は、できるだけ早く行うのが好ましい。混合後、必要に応じ、50～90℃に加温された無機塩基を含む水溶液を加えたのち、混合液を50～90℃程度の温度において0.5～3時間程度攪拌し、反応を完結させる。

次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、あるいは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、

この固形物を公知の方法により 80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは 200～400℃の範囲の温度において焼成することにより、担体上にニッケル及び銅が担持された脱硫剤が得られる。焼成温度が上記範囲を逸脱すると所望の性能をもつ Ni-Cu 系脱硫剤が得られにくい。

また、上記アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の第 3 成分を担持させる方法としては、これらを、アルカリ金属源、アルカリ土類金属源、遷移金属源、貴金属源あるいは希土類元素源として、上記ニッケル源、銅源及びアルミニウム源を含む pH 2 以下の酸性の水溶液又は水分散液に含有させて反応させてもよいし、また、粉体として上記焼成時に存在させて反応させてもよく、更に、これらの溶液を含浸液として担体に担持させてもよく、各金属に応じて適宜選択することができる。これらの方法においては、上記第 3 成分源の存在量は、前記担体への担持量を満足するような量を適宜選択すればよい。アルカリ金属源、アルカリ土類金属源、遷移金属源、貴金属源あるいは希土類元素源としては、その炭酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等をその担持方法に応じて適宜選択して用いることができる。

本発明の石油系炭化水素用脱硫剤 IV は、担体上に金属成分を担持させたものであって、水素吸着量が 0.4 ミリモル/g 以上である。この水素吸着量が 0.4 ミリモル/g 未満のものでは、十分な脱硫性能が発揮されず、本発明の目的が達せられない。この水素吸着量の上限については特に制限はないが、あまり大きなものは製造が困難であるので、脱硫性能及び製造面などから、水素吸着量は 0.4～0.9 ミリモル/g の範囲が好ましく、特に 0.6～0.8 ミ

リモル／gの範囲が好ましい。

なお、前記水素吸着量は、以下に示す方法により測定した値である。

脱硫剤 100 mg を石英製試験管に充填する。常圧下、ヘリウム気流中にて 120℃ に昇温し、1 時間保持した後ヘリウムガスを水素ガスに置換し、更に昇温し、380℃ で 1 時間保持して、脱硫剤を活性化する。次に、真空下 (0.4 Pa)、300℃ で吸着している水素を除去し、20℃ にて水素吸着測定を行う。導入した水素の圧力変化から水素吸着量を算出した。

本発明においては、該担体として、多孔質担体が好ましく、特に多孔質の無機酸化物が好ましい。このようなものとしては、例えばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛、白土、粘土及び珪藻土などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で特にシリカーアルミナが好適である。

これらの担体上に担持させる金属成分としては、特にニッケルが好適である。また、このニッケルに必要な応じ、銅、コバルト、鉄、マンガン、クロムなどの他の金属を少量混在させてもよい。

本発明においては、ニッケルの担持量は、脱硫剤全量に基づき、金属ニッケルとして 40 重量%以上が好ましい。この担持量が 40 重量%未満では十分な脱硫性能が発揮されないおそれがある。また、担持量があまり多すぎると担体の割合が少なくなって、脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となる。脱硫性能及び機械的強度などを考慮すると、この金属ニッケルのより好ましい担持量は、50～70 重量%の範囲である。

該担体に金属成分を担持させる方法については特に制限はなく、



含浸法、共沈法、混練法などの公知の任意の方法を採用することができる。

本発明の好ましい脱硫剤である、アルミナーシリカ担体上にニッケルを担持させてなる脱硫剤は、例えば以下に示すような共沈法によって製造することができる。

この共沈法においては、まずニッケル源及びアルミニウム源を含む酸性水溶液又は酸性水性分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性水溶液又は酸性水分散液に用いられるニッケル源としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル及びこれらの水和物などが挙げられる。また、アルミニウム源としては硝酸アルミニウム、擬ペーマイト、ペーマイトアルミナ、パイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物や、γ-アルミナなどが挙げられる。

一方、塩基性水溶液に用いられるケイ素源としては、アルカリ水溶液に可溶であって、焼成によりシリカになるものであればよく、特に制限されず、例えばオルトケイ酸、メタケイ酸及びそれらのナトリウム塩やカリウム塩、水ガラスなどが挙げられる。また、無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが挙げられる。

次に、このようにして調製した酸性の水溶液又は水分散液と塩基性水溶液を、それぞれ50～90℃程度に加熱して、両者を混合し、さらに50～90℃程度の温度に保持して反応を完結させる。

次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、あるいは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、この固形物を公知の方法により80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは200

～400℃の範囲の温度において焼成することにより、シリカーアルミナ担体上にニッケルが担持された脱硫剤が得られる。この際、前述の水素吸着量を有する担体が形成され、かつニッケル担持量が所望の値になるように、使用する原料の種類や量、反応条件、焼成条件などを選択する。

前述の本発明の脱硫剤Ⅰ～Ⅳは、石油系炭化水素、好ましくは灯油の脱硫剤として用いられる。石油系炭化水素の中でも硫黄分含有量が80重量ppm以下のJIS1号灯油に適用するのが好ましい。このJIS1号灯油は、原油を常圧蒸留して得た粗灯油を脱硫することにより得られる。該粗灯油は、通常硫黄分が多く、そのままではJIS1号灯油とはならず、硫黄分を低減させる必要がある。この硫黄分を低減させる方法としては、一般に工業的に実施されている水素化精製法で脱硫処理するのが好ましい。この場合、脱硫触媒として、通常ニッケル、コバルト、モリブデン、タングステンなどの遷移金属を適当な割合で混合したものを金属、酸化物、硫化物などの形態でアルミナを主成分とする担体に担持させたものが用いられる。反応条件は、例えば反応温度250～400℃、圧力2～10MPa・G、水素／油モル比2～10、液時空間速度(LHSV)1～5h<sup>-1</sup>などの条件が用いられる。

本発明の脱硫剤Ⅰ～Ⅳを用いて、石油系炭化水素を脱硫処理する方法としては、例えば以下に示す方法を用いることができる。

まず、該本発明の脱硫剤Ⅰ～Ⅳが充填された脱硫塔に、予め水素を供給し、150～400℃程度の温度において、該脱硫剤の還元処理を行う。次に、石油系炭化水素、好ましくは灯油1号を、脱硫塔中を上向き又は下向きの流れで通過させ、温度130～230℃程度、圧力常圧～1MPa・G程度、LHSV10h<sup>-1</sup>以下程度の

条件で脱硫処理する。この際、必要により、少量の水素を共存させてもよい。脱硫条件を上記範囲で適当に選択することにより、硫黄分 0.2 重量 ppm 以下の石油系炭化水素を得ることができる。

本発明の燃料電池用水素の製造方法は、このようにして脱硫処理した石油系炭化水素を、水蒸気改質触媒と接触させることにより、水素を製造する方法である。

本発明の方法において用いられる水蒸気改質触媒としては特に制限はなく、従来炭化水素油の水蒸気改質触媒として知られている公知のものの中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。このような水蒸気改質触媒としては、例えば適当な担体に、ニッケルやジルコニウム、あるいはルテニウム、ロジウム、白金などの貴金属を担持したものを挙げるができる。上記担持金属は一種担持させてもよく、二種以上を組み合わせで担持させてもよい。これらの触媒の中で、ルテニウムを担持させたもの（以下、ルテニウム系触媒と称す。）が好ましく、水蒸気改質反応中の炭素析出を抑制する効果大きい。

このルテニウム系触媒の場合、ルテニウムの担持量は、担体基準で 0.05 ~ 20 重量% の範囲が好ましい。この担持量が 0.05 重量% 未満では水蒸気改質活性が充分に発揮されないおそれがあり、一方 20 重量% を超えるとその担持量の割には触媒活性の向上効果があまり認められず、むしろ経済的に不利となる。触媒活性及び経済性などを考慮すると、このルテニウムのより好ましい担持量は 0.05 ~ 15 重量% であり、特に 0.1 ~ 2 重量% の範囲が好ましい。

このルテニウムを担持する場合、所望により、他の金属と組み合わせで担持することができる。該他の金属としては、例えばジルコ

ニウム、コバルト、マグネシウムなどが挙げられる。ルテニウムとジルコニウムを組み合わせで担持する場合、ジルコニウムの担持量は、 $ZrO_2$ として担体基準で、通常0.5～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは1～15重量%の範囲で選定される。また、ルテニウムとコバルトを組み合わせで担持する場合、コバルトの担持量は、ルテニウムに対するコバルトの原子比が、通常0.01～30、好ましくは0.1～30、より好ましくは0.1～10になるように選定される。さらに、ルテニウムとマグネシウムを組み合わせで担持する場合、マグネシウムの担持量は、 $MgO$ として担体基準で通常0.5～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは1～15重量%の範囲で選定される。

一方、担体としては、無機酸化物が好ましく、具体的にはアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア及びこれらの混合物などが挙げられる。これらの中で、特にアルミナ及びジルコニアが好適である。

本発明で用いられる水蒸気改質触媒の好ましい態様の一つとして、ルテニウムをジルコニアに担持した触媒が挙げられる。このジルコニアは、単体のジルコニア( $ZrO_2$ )でもよいし、マグネシアのような安定化成分を含む安定化ジルコニアでもよい。この安定化ジルコニアとしては、マグネシア、イットリア、セリアなどを含むものが好適である。

本発明で用いられる水蒸気改質触媒の好ましい態様のもう一つとしては、ルテニウムとジルコニウム、又はルテニウムとジルコニウムの他に、さらにコバルト及び／又はマグネシウムとをアルミナ担体に担持した触媒を挙げることができる。該アルミナとしては、特

に耐熱性と機械的強度に優れる $\alpha$ -アルミナが好ましい。

水蒸気改質処理における反応条件としては、水蒸気と石油系炭化水素に由来する炭素との比  $S/C$  (モル比) は、通常  $1.5 \sim 10$ 、好ましくは  $1.5 \sim 5$ 、より好ましくは  $2 \sim 4$  の範囲で選定される。 $S/C$  モル比が  $1.5$  未満では水素の生成量が低下するおそれがあり、また  $10$  を超えると過剰の水蒸気を必要とし、熱ロスが大きく、水素製造の効率が低下するので好ましくない。

また、水蒸気改質触媒層の入口温度を  $630^\circ\text{C}$  以下、さらには  $600^\circ\text{C}$  以下に保って水蒸気改質を行うのが好ましい。入口温度が  $630^\circ\text{C}$  を超えると石油系炭化水素の熱分解が促進され、生成したラジカル経由で触媒あるいは反応管壁に炭素が析出して、運転が困難になる場合がある。なお、触媒層出口温度は特に制限はないが、 $650 \sim 800^\circ\text{C}$  の範囲が好ましい。触媒層出口温度が  $650^\circ\text{C}$  未満では水素の生成量が充分ではないおそれがあり、 $800^\circ\text{C}$  を超えると反応装置は耐熱材料を必要とする場合があり、経済的に好ましくない。

反応圧力は、通常常圧  $\sim 3\text{ MPa}$ 、好ましくは常圧  $\sim 1\text{ MPa}$  の範囲であり、また、 $LHSV$  は、通常  $0.1 \sim 100\text{ h}^{-1}$ 、好ましくは  $0.2 \sim 50\text{ h}^{-1}$  の範囲である。

上記水素の製造方法においては、上記水蒸気改質により得られる  $\text{CO}$  が水素生成に悪影響を及ぼすため、これを反応により  $\text{CO}_2$  として  $\text{CO}$  を除くことが好ましい。

このようにして、燃料電池用水素を効率よく製造することができる。

次に、本発明のニッケル系脱硫剤の製造方法（製造方法 I）及びニッケル-銅系脱硫剤の製造方法（製造方法 II-a、II-b）につ

いて説明する。

本発明の製造方法 I における、シリカーアルミナ担体上にニッケルを担持してなる脱硫剤は以下に示す方法によって製造される。

まず、ニッケル源及びアルミニウム源を含む pH 2 以下の酸性水溶液又は酸性分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性水溶液又は酸性分散液に用いられるニッケル源としては、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、酢酸塩、炭酸塩などが挙げられ、具体的には塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル及びこれらの水和物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのニッケル源の使用量は、得られる脱硫剤中のニッケル含有量が、通常 40 重量%以上、好ましくは 50～70 重量%の範囲になるように選ばれる。ニッケル含有量が 40 重量%より少ない場合は、硫黄吸着量が少なくなり脱硫寿命が短くなるなど所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。

また、アルミニウム源としては、擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ、バイヤライト、ジブサイトなどのアルミナ水和物や、 $\gamma$ -アルミナなどが挙げられる。これらの中で擬ベーマイト、ベーマイトアルミナ及び $\gamma$ -アルミナが好適である。これらは粉体状、あるいはゾルの形態で用いることができる。また、このアルミニウム源は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記ニッケル源及びアルミニウム源を含む酸性水溶液又は酸性分散液は、塩酸、硫酸、硝酸などの酸によって、pH 2 以下、好ましくは 1.5 以下に調整することが必要である。この pH が 2 を超えると脱硫剤の表面積が減少し、硫黄吸着量が少なくなることにより脱硫寿命が短くなるなど所望の性能をもつ脱硫剤が得られない。

一方、塩基性水溶液に用いられるケイ素源としては、アルカリ水溶液に可溶であって、焼成によりシリカになるものであればよく、特に制限されないが、例えばオルトケイ酸、メタケイ酸及びそれらのナトリウム塩やカリウム塩、水ガラスなどが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特にケイ酸ナトリウム水和物の一種である水ガラスが好適である。このケイ素源の使用量は、該ケイ素源中のケイ素原子と前記アルミニウム源中のアルミニウム原子のモル比 ( $\text{Si} / \text{Al}$  モル比) が、通常 10 以下、好ましくは 0.1 ~ 8 の範囲になるように選定される。 $\text{Si} / \text{Al}$  モル比が 10 を超えるとニッケル酸化物が還元されにくくなり、硫黄吸着量が少なくなることから脱硫剤の寿命が短くなるなど所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。

また、無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが好ましく、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、本発明においては、特に炭酸ナトリウム単独又は炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとの組合わせが好適である。この無機塩基の使用量は、次の工程において、前記 pH 2 以下の酸性水溶液又は酸性分散液と、この塩基性水溶液を混合した場合、混合液が実質上中性から塩基性になるように選ぶのが有利である。また、この無機塩基は、全量を該塩基性水溶液の調製に用いてもよいし、あるいは一部を、次の工程における上記酸性水溶液又は酸性分散液と塩基性水溶液との混合後に加えてもよい。

本発明においては、このようにして調製した pH 2 以下の酸性水溶液又は酸性分散液と塩基性水溶液を、それぞれ 50 ~ 90 °C 程度

に加温したのち、両者を混合する。この混合は、できるだけ早く行うのが好ましい。混合後、必要に応じ、50～90℃に加温された無機塩基を含む水溶液を加えたのち、混合液を50～90℃程度の温度において0.5～3時間程度攪拌し、反応を完結させる。

次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、あるいは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、この固形物を公知の方法により80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは200～430℃、好ましくは250～400℃の範囲の温度において焼成することにより、シリカーアルミナ担体上にニッケルが担持された脱硫剤が得られる。焼成温度が上記範囲を逸脱すると脱硫剤の表面積が減少したりニッケルの凝集により硫黄吸着量が少なくなり脱硫剤の寿命が短くなるなど所望の性能をもつニッケル系脱硫剤が得られにくい。

本発明の方法により得られたニッケル系脱硫剤は、Si/A1モル比が通常10以下、好ましくは0.1～8のシリカーアルミナ担体上に、全重量に基づき、ニッケルが通常40重量%以上、好ましくは50～70重量%の割合で担持されたものであって、石油系炭化水素の硫黄分を低濃度（0.2重量ppm以下）まで吸着除去することができ、しかも長期間にわたって、その脱硫性能を保持することができる。

このようにして得られたニッケル系脱硫剤の用途及び該脱硫剤を用いた脱硫方法や燃料電池用水素の製造方法については、前述の本発明の脱硫剤I～IVにおいて説明した通りある。

本発明の製造方法II-a、II-bにおける、担体上にニッケル及び銅を担持してなる脱硫剤は、以下に示す方法によって製造される



まずニッケル源、銅源及び担体を含む酸性水溶液又は酸性分散液と、無機塩基を含む塩基性水溶液を調製する。前者の酸性水溶液又は酸性分散液に用いられるニッケル源としては、例えば塩化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、酢酸ニッケル、炭酸ニッケル及びこれらの水和物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのニッケル源の使用量は、得られる脱硫剤中の金属ニッケル含有量が、好ましくは40～80重量%、より好ましくは50～70重量%の範囲になるように選ばれる。ニッケル含有量が40重量%より少ない場合は、十分な脱硫性能が発揮されないおそれがあり、また80重量%を超える場合は脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となるなど所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。

また、銅源としては、例えば塩化銅、硝酸銅、硫酸銅、酢酸銅及びこれらの水和物などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの銅源の使用量は、得られる脱硫剤中の金属銅含有量が、好ましくは5～50重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲になるように選ばれる。銅の含有量が5重量%より少ない場合は、硫黄の吸着速度が低くなり、また50重量%を超える場合は硫黄の吸着量が低下するなど所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。

担体としては、多孔質担体が好ましく、特に多孔質の無機酸化物が好ましい。このようなものとしては、例えばシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、珪藻土、白土、粘土及び酸化亜鉛などを挙げることができる。これらは単独

で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、本発明においては特にシリカーアルミナが好適である。このような担体は、酸性水溶液又は酸性分散液に含まれるが、必要に応じ更に塩基性水溶液にも含むことができる。例えば、担体がシリカーアルミナである場合には、そのアルミニウム源を含む酸性水溶液又は酸性分散液と、シリカ源を含む無塩基性水溶液を用いることがある。

上記ニッケル源、銅源及び担体を含む酸性水溶液又は酸性分散液は、塩酸、硫酸、硝酸などの酸によって、pH 2 以下、好ましくは 1.5 以下に調整することが必要である。この pH が 2 を超えるとニッケル及び銅の分散性が低下する。

一方、塩基性水溶液に用いられる無機塩基としては、アルカリ金属の炭酸塩や水酸化物などが好ましく、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、本発明においては、このような無機塩基として炭酸ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムの単独又は炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとの組合せが好適である。この無機塩基の使用量は、次の工程において前記 pH 2 以下の酸性水溶液又は酸性分散液と、この塩基性水溶液を混合した場合、混合液が実質上中性から塩基性になるように選ぶのが有利である。

本発明においては、このようにして調製した pH 2 以下の酸性水溶液又は酸性分散液と塩基性水溶液を、それぞれ 50 ～ 90℃ 程度に加熱したのち、両者を混合する。この混合はできるだけ素早く行うことが好ましい。さらに得られた混合液を 50 ～ 90℃ 程度の温度に保持し 0.5 ～ 3 時間程度攪拌し、反応を完結させる。

次に、生成した固形物を十分に洗浄したのち固液分離するか、あるいは生成した固形物を固液分離したのち十分に洗浄し、次いで、この固形物を公知の方法により80～150℃程度の温度で乾燥処理する。このようにして得られた乾燥処理物を、好ましくは200～400℃、更に好ましくは300～370℃の範囲の温度において焼成することにより、担体上にニッケル及び銅が担持された脱硫剤が得られる。焼成温度が上記範囲を逸脱すると、ニッケル及び銅の分散性が低くなるなど所望の性能をもつニッケル－銅系脱硫剤が得られにくい場合がある。

本発明においては、担体上のニッケルの担持量は、脱硫剤全量に基づき、金属ニッケルとして40～80重量%、更に50～70重量%の範囲であることが好ましい。ニッケル含有量が40重量%より少ない場合は、十分な脱硫性能が発揮されないおそれがある。また80重量%を超える場合は脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となるなど所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。

また、銅の担持量は脱硫剤全量に基づき、金属銅として5～50重量%、更に10～35重量%の範囲であることが好ましい。銅含有量が5重量%より少ない場合は硫黄の吸着速度が低くなり、また50重量%を超える場合は硫黄の吸着容量が低下するなど所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。

本発明においては、担体上に担持されるニッケル及び銅の担持量の合計は、脱硫剤全量に基づき、金属換算で60～90重量%、更に60～80重量%であることが好ましい。この量が60重量%より少ない場合は、十分な脱硫性能が発揮されないおそれがある。また90重量%を超える場合は、脱硫剤の機械的強度や脱硫性能が低下する原因となるなど所望の性能をもつ脱硫剤が得られにくい。

本発明においては、担体上にニッケル－銅成分を担持させるが、必要に応じ、コバルト、鉄、マンガン、クロムなどの他の金属を混在させてもよい。

このようにして得られたニッケル－銅系脱硫剤の用途、及び該脱硫剤を用いた脱硫方法や燃料電池用水素の製造方法については、前述の本発明の脱硫剤 I ～ IV において説明した通りである。

次に、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例 1

水 500 ミリリットルに硝酸ニッケル 62.3 g を溶解し、これに硝酸アルミニウム 1.3 g を加えたのち、1 モル／リットル濃度の硝酸水溶液 20 ミリリットルを加え、pH 1 に調整し、(A) 液を調製した。

一方、水 500 ミリリットルに炭酸ナトリウム 33.1 g を溶解し、これに水ガラス 11.7 g (Si 濃度 29 重量%) を加え、(B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液と (B) 液を、それぞれ 80℃ に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を 80℃ に保持したまま 1 時間攪拌した。その後、蒸留水 60 リットルを用いて生成物を充分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 120℃ 送風乾燥機にて 12 時間乾燥し、さらに 300℃ で 1 時間焼成処理することにより、シリカーアルミナ担体にニッケルが 63 重量% 担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の BET 値 (窒素吸着比表面積)、細孔直径 3 nm 以下の比表面積及び脱硫性能を第 1 表に示す。

なお、脱硫剤の脱硫性能は、下記の方法に従って評価した。

### < 脱硫性能 >

脱硫剤 15 ミリリットルを、内径 17 mm のステンレス鋼製反応管に充填する。次いで、常圧下、水素気流中にて 120℃ に昇温し、1 時間保持したのち、さらに昇温し、380℃ で 1 時間保持することにより、脱硫剤を活性化する。

次に、反応管の温度を 150℃ に保持し、硫黄分濃度 65 重量 ppm の J I S 1 号灯油を、常圧下、 $LHSV\ 3\ h^{-1}$  で反応管に供給開始する。50 時間経過した時点における処理灯油中の硫黄分濃度を分析し、脱硫性能を評価する。

なお、使用する J I S 1 号灯油の蒸留性状は以下のとおりである。

初留温度	: 152℃
10% 留出温度	: 169℃
30% 留出温度	: 184℃
50% 留出温度	: 203℃
70% 留出温度	: 224℃
90% 留出温度	: 254℃
終点	: 276℃

### 実施例 2

実施例 1 において、(A)、(B) 両液を瞬時で混合する代わりに、1 時間かけて混合した以外は、実施例 1 と同様にしてシリカ-アルミナ担体にニッケルが 6.3 重量% 担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の BET 値、細孔直径 3 nm 以下の比表面積及び実施例 1 と同様に評価した脱硫性能を第 1 表に示す。

### 実施例 3

水 500 ミリリットルに塩化ニッケル 50.9 g を溶解し、これ

に担体（アルミナ）0.6 gを加えたのち、1モル／リットル濃度の硝酸水溶液20ミリリットルを加え、pH1に調整し、（A）液を調製した。

一方、水50.0ミリリットルに炭酸ナトリウム33.1 gを溶解したのち、水ガラス11.7 g（Si濃度29重量％）を加え、（B）液を調製した。

以下、実施例1と同様な操作を行い、シリカーアルミナ担体にニッケルが63重量％担持された脱硫剤を得た。この脱硫剤のBET値、細孔直径3 nm以下の比表面積及び実施例1と同様に評価した脱硫性能を第1表に示す。

なお、上記実施例1～3においては、2時間経過した時点における脱硫処理灯油中の硫黄分はいずれも0.2重量ppm未満であった。

#### 比較例1

水500ミリリットルに硝酸ニッケル62.3 gを溶解し、これに担体（珪藻土）4 gを加え、（A）液を調製した。

一方、水500ミリリットルに炭酸ナトリウム33.1 gを溶解し、（B）液を調製した。

以下、実施例1と同様な操作を行い、珪藻土担体にニッケルが67重量％担持された脱硫剤を得た。この脱硫剤のBET値、細孔直径3 nm以下の比表面積及び実施例1と同様に評価した脱硫性能を第1表に示す。

#### 比較例2

水500ミリリットルに硝酸ニッケル62.3 gを溶解し、これにシリカーアルミナ4.0 gを加え、（A）液を調製した。一方、水500ミリリットルに水酸化ナトリウム25.0 gを溶解し、（

B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液と (B) 液を、それぞれ 80℃ に加熱したのち、両者を 1 時間かけて混合し、その混合液の温度を 80℃ に保持したまま 1 時間攪拌した。以下、実施例 1 と同様な操作を行い、シリカーアルミナ担体にニッケルが 6.3 重量% 担持された脱硫剤を得た。この脱硫剤の BET 値、細孔直径 3 nm 以下の比表面積及び実施例 1 と同様に評価した脱硫性能を第 1 表に示す。

第 1 表

	BET 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔直径 3 nm 以下の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	脱硫性能 (50 時間脱 硫後の S 分) (重量 ppm)
実施例 1	345	141	0.2 未満
実施例 2	327	146	0.2 未満
実施例 3	312	150	0.2 未満
比較例 1	176	85	1.3
比較例 2	238	58	3.5

#### 実施例 4

実施例 3 で得た脱硫剤 1.5 ミリリットルを、内径 1.7 mm のステンレス鋼製反応管に充填した。次いで、常圧下、水素気流中にて 120℃ に昇温し、1 時間保持したのち、さらに昇温し、380℃ で 1 時間保持することにより、脱硫剤を活性化した。

次に、反応管の温度を 150℃ に保持し、前記硫黄分濃度 6.5 重量 ppm の J I S 1 号灯油を、常圧下、 $\text{LHSV } 2 \text{ h}^{-1}$  で反応管を通過させ、さらに、下流にルテニウム系改質触媒 (ルテニウム担持量 0.5 重量%) 30 ミリリットルが充填された改質器により、水蒸気改質処理した。

改質処理条件は、圧力：大気圧、水蒸気／炭素（S／C）モル比 2.5、LHSV：1.0 h<sup>-1</sup>、入り口温度：500℃、出口温度：750℃である。

その結果、200時間経過後の改質器出口での転化率は100%であった。また、この反応期間中の脱硫処理灯油の硫黄分は0.2重量ppm未満であった。なお、転化率は、式

$$\text{転化率 (\%)} = 100 \times B / A$$

〔ただし、Aは時間当たりの供給灯油中の全炭素量（モル流量）で、 $A = \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + 2 \times \text{C}_2 \text{ 留分} + 3 \times \text{C}_3 \text{ 留分} + 4 \times \text{C}_4 \text{ 留分} + 5 \times \text{C}_5 \text{ 留分}$ であり、Bは時間当たりの改質器出口ガス中の全炭素量（モル流量）で  $B = \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$  である。〕

によって算出した値である。なお、分析はガスクロマトグラフィー法による。

### 比較例 3

実施例 4 において、脱硫剤として、比較例 1 で得たものを用いた以外は、実施例 4 と同様にして、灯油の脱硫処理及び水蒸気改質処理を行った。

その結果、70時間経過後、改質器出口の転化率は100%を下回り、90時間経過後に改質器出口で油滴が確認された。なお、70時間及び90時間経過した時点における脱硫処理灯油中の硫黄分は、それぞれ1.5重量ppm及び8.0重量ppmであった。

### 実施例 5

水500ミリリットルに硝酸ニッケル49.8g及び硝酸銅10.3gを溶解し、これに擬ペーマイト0.9gを加えたのち、1モル／リットル濃度の硝酸水溶液20ミリリットルを加え、pH1に



調整し、(A)液を調製した。

一方、水500ミリリットルに炭酸ナトリウム33.1gを溶解し、これに水ガラス11.7g (Si濃度29重量%)を加え、(B)液を調製した。

次に、上記(A)液と(B)液を、それぞれ80℃に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を80℃に保持したまま1時間攪拌した。その後、蒸留水60リットルを用いて生成物を充分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を120℃送風乾燥機にて12時間乾燥し、さらに300℃で1時間焼成処理することにより、シリカーアルミナ担体 (Si / Al 比 = 5) にニッケルが61重量%、銅が19.8重量%担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤のBET値 (窒素吸着比表面積)、細孔直径3nm以下の比表面積及び実施例1と同様に評価した脱硫性能を第2表に示す。

#### 実施例 6

実施例5において、硝酸ニッケル49.8g及び硝酸銅10.3gに代えて、硝酸ニッケル56.0g及び硝酸銅5.2gを用い、更に、擬ペーマイト0.9gに代えて $\gamma$ -アルミナ0.6gを用いた以外は、実施例5と同様にしてシリカーアルミナ担体 (Si / Al 比 = 5) にニッケルが72.1重量%、銅が11.2重量%担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤のBET値、細孔直径3nm以下の比表面積及び実施例1と同様に評価した脱硫性能を第2表に示す。

#### 実施例 7

実施例5において、硝酸ニッケル49.8g及び硝酸銅10.3gに代えて、硝酸ニッケル62.2g及び硝酸銅51.7gを用い

、擬ペーマイトを 0.9 g に代えて 0.8 g 用い、更に炭酸ナトリウムを 33.1 g に代えて 70 g 用い、なおかつ水ガラス 11.7 g に代えてシリカ 2.5 g を用いた以外は、実施例 5 と同様にシリカーアルミナ担体 (Si / Al 比 = 8) にニッケルが 30.2 重量%、銅が 50.8 重量%担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の BET 値、細孔直径 3 nm 以下の比表面積及び実施例 1 と同様に評価した脱硫性能を第 2 表に示す。

なお、上記実施例 5 ~ 7 においては、50 時間経過した時点における脱硫処理灯油中の硫黄分はいずれも 0.2 重量 ppm 未満であった。

#### 比較例 4

水 1000 ミリリットルに硝酸銅 58 g、硝酸ニッケル 69.8 g、硝酸亜鉛 116.6 g 及び硝酸アルミニウム 60 g を溶解し、(A) 液を調製した。

一方、水 2000 ミリリットルに炭酸ナトリウム 105 g を溶解して、(B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液と (B) 液を攪拌しながら、徐々に混合した。混合液の pH が 7 になった時点で炭酸ナトリウム溶液の添加を終了し、そのまま 1 時間攪拌した。その後、得られた沈殿ケーキを重炭酸アンモニウムを用いて洗浄したのち、固形物を 110℃ 乾燥機にて一昼夜乾燥し、さらに 400℃ で 1 時間焼成処理することにより、ニッケル量が 21 重量%、銅量が 22 重量%である脱硫剤を得た。

この脱硫剤の BET 値 (窒素吸着比表面積)、細孔直径 3 nm 以下の比表面積及び実施例 1 と同様に評価した脱硫性能を第 2 表に示す。

## 比較例 5

水 500 ミリリットルに硝酸ニッケル 50.0 g 及び硝酸銅 9.5 g を溶解し、これにシリカーアルミナ 4.0 g を加え、(A) 液を調製した。一方、水 500 ミリリットルに水酸化ナトリウム 25.0 g を溶解し、(B) 液を調製した。次に、上記 (A) 液と (B) 液を、それぞれ 80℃ に加熱したのち、両者を 1 時間かけて混合し、混合液の温度を 80℃ に保持したまま 1 時間攪拌した。その後、蒸留水 60 リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 120℃ 送風乾燥機にて 12 時間乾燥し、さらに 300℃ で 1 時間焼成処理することにより、シリカーアルミナ担体 (Si / Al 比 = 8) にニッケルが 55.9 重量%、銅が 18.2 重量% 担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の BET 値、細孔直径 3 nm 以下の比表面積及び実施例 1 と同様に評価した脱硫性能を第 2 表に示す。

第 2 表

	BET 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔直径 3 nm 以下の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	脱硫性能 (50時間脱 硫後の S 分) (重量 ppm)
実施例 5	326	172	0.2 未満
実施例 6	348	169	0.2 未満
実施例 7	247	124	0.2 未満
比較例 4	91	17	60
比較例 5	149	73	30

## 実施例 8

実施例 5 で得た脱硫剤 15 ミリリットルを、内径 17 mm のステンレス鋼製反応管に充填した。次いで、常圧下、水素気流中にて 1

20℃に昇温し、1時間保持したのち、さらに昇温し、380℃で1時間保持することにより、脱硫剤を活性化した。

次に、反応管の温度を150℃に保持し、前記硫黄分濃度65重量ppmのJIS 1号灯油を、常圧下、LHSV 2 h<sup>-1</sup>で反応管を通過させ、さらに、下流にルテニウム系改質触媒（ルテニウム担持量0.5重量%）20ミリリットルが充填された改質器により、水蒸気改質処理した。

改質処理条件は、圧力：大気圧、水蒸気／炭素（S／C）モル比2.5、LHSV：1.5 h<sup>-1</sup>、入り口温度：500℃、出口温度：750℃である。

その結果、230時間経過後の改質器出口での転化率は100%であった。また、この反応期間中の脱硫処理灯油の硫黄分は0.2重量ppm未満であった。

#### 比較例 6

実施例 8 において、脱硫剤として、比較例 4 で得たものを用いた以外は、実施例 8 と同様にして、灯油の脱硫処理及び水蒸気改質処理を行った。

その結果、80時間経過後、改質器出口の転化率は100%を下回り、120時間経過後に改質器出口で油滴が確認された。なお、70時間及び90時間経過した時点における脱硫処理灯油中の硫黄分は、それぞれ4重量ppm及び13重量ppmであった。

#### 実施例 9

水500ミリリットルに硝酸ニッケル87.1g及び硝酸銅20.7g及び硝酸亜鉛6.4gを加え、溶解し、これに擬ペーナイト1.8gを加えたのち、1モル／リットル濃度の硝酸水溶液20ミリリットルを加え、pH 1に調整し、（A）液を調製した。

一方、水 500 ミリリットルに炭酸ナトリウム 70.0 g を溶解したのち、水ガラス 23.4 g (Si 濃度 29 重量%) を加え、(B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液と (B) 液を、それぞれ 80℃ に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を 80℃ に保持したまま 1 時間攪拌した。その後、蒸留水 60 リットルを用いて生成物を充分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 120℃ 送風乾燥機にて 12 時間乾燥し、さらに 300℃ で 1 時間焼成処理することにより、シリカーアルミナ担体 (Si/Al モル比 5) に、脱硫剤全量に基づき、Ni 51.0 重量%、Cu 19.8 重量% 及び Zn 4.9 重量% が担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の脱硫性能を第 3 表に示す。

なお、脱硫剤の脱硫性能は、下記の方法に従って評価した。

#### < 脱硫性能 >

脱硫剤 15 ミリリットルを、内径 17 mm のステンレス綱製反応管に充填する。次いで、常圧下、水素気流中にて 120℃ に昇温し、1 時間保持したのち、さらに昇温し、380℃ で 1 時間保持することにより、脱硫剤を活性化する。

次に、反応管の温度を 150℃ に保持し、硫黄分濃度 65 重量 ppm の J I S 1 号灯油を、常圧下、LHSV 10 h<sup>-1</sup> で反応管に供給開始する。5 時間経過した時点における処理灯油中の硫黄分濃度を分析し、脱硫性能を評価する。

なお、使用する J I S 1 号灯油の蒸留性状は実施例 1 と同じである。

#### 実施例 10

水 500 ミリリットルに硝酸ニッケル 46.7 g、硝酸銅 6.5

g 及び硝酸マンガン 3.6 g を加え、溶解し、これに擬ペーマイト 0.9 g を加えたのち、1 モル／リットル濃度の硝酸水溶液 10 ミリリットルを加え、pH 1 に調整し、(A) 液を調製した。

一方、水 500 ミリリットルに炭酸ナトリウム 35.0 g を溶解したのち、水ガラス 11.7 g (Si 濃度 29 重量%) を加え、(B) 液を調製した。

以下、実施例 9 と同様な操作を行うことにより、シリカーアルミナ担体 (Si / Al モル比 5) に、脱硫剤全量に基づき、Ni 60.2 重量%、Cu 10.2 重量% 及びマンガン 5.3 重量% が担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の実施例 9 と同様に評価した脱硫性能を第 3 表に示す。

#### 実施例 11

水 500 ミリリットルに硝酸ニッケル 49.8 g 及び硝酸銅 10.3 g を溶解し、これに擬ペーマイト 0.9 g を加えたのち、1 モル／リットル濃度の硝酸水溶液 20 ミリリットルを加え、pH 1 に調整し、(A) 液を調製した。

一方、水 500 ミリリットルに炭酸ナトリウム 33.1 g を溶解したのち、水ガラス 11.7 g (Si 濃度 29 重量%) を加え、(B) 液を調製した。

次いで両液をそれぞれ 80℃ に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を 80℃ に保持したまま 1 時間攪拌した。その後、蒸留水 60 リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 120℃ 送風乾燥機にて 12 時間乾燥した。次に、このものに炭酸カリウム 5 g を加えたのち、300℃ で 1 時間焼成することにより、シリカーアルミナ担体 (Si / Al モル比 5

）に、脱硫剤全量に基づきNi 57.1重量%、Cu 18.5重量%及びK 3.2重量%が担持された脱硫剤が得られた。

この脱硫剤の実施例9と同様に評価した脱硫性能を第3表に示す。

#### 実施例12

実施例11において、炭酸カリウム5gの代わりに、炭酸水酸化マグネシウム(MgO 45重量%)を加え、300℃で1時間焼成した以外は、実施例11と同様にして、シリカーアルミナ担体(Si/Alモル比5)に、脱硫剤全量に基づきNi 57.1重量%、Cu 18.5重量%及びMg 3.9重量%が担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の実施例9と同様に評価した脱硫性能を第3表に示す。

#### 実施例13

実施例13と同様にして、(A)液及び(B)液を調製した。次いで両液をそれぞれ80℃に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を80℃に保持したまま1時間攪拌した。その後、蒸留水60リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を120℃送風機にて12時間乾燥した。次に、塩化白金酸1gを水10ミリリットルに溶解した溶液を、上記乾燥物に含浸させ、これを120℃の送風乾燥機で乾燥したのち、300℃で1時間焼成することにより、シリカーアルミナ担体(Si/Alモル比5)に、脱硫剤全量に基づきNi 57.1重量%、Cu 18.5重量%及びPt 2.0重量%が担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の実施例9と同様に評価した脱硫性能を第3表に示す。

## 実施例 14

水 500 ミリリットルに硝酸ニッケル 44.8 g、硝酸銅 10.3 g 及び硝酸ランタン 8.5 g を加え、溶解し、これに擬ペーマイト 0.9 g を加えたのち、1 モル／リットル濃度の硝酸水溶液 20 ミリリットルを加え、pH 1 に調整し、(A) 液を調製した。

以下、実施例 11 と同様にして (B) 液を調製したのち、同様な操作を行うことにより、シリカーアルミナ担体 (Si / Al モル比 5) に、脱硫剤全量に基づき Ni 51.8 重量%、Cu 18.5 重量% 及び La 7.1 重量% が担持された脱硫剤が得られた。

この脱硫剤の実施例 9 と同様に評価した脱硫性能を第 3 表に示す。

## 比較例 7

水 1 リットルに硝酸銅 58 g、硝酸ニッケル 69.8 g、硝酸亜鉛 116.6 g 及び硝酸アルミニウム 60 g を加え、溶解して (A) 液を調製した。

一方、水 2 リットルに炭酸ナトリウム 105 g を溶解して (B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液に (B) 液を攪拌しながら徐々に添加し、pH が 7 になった時点で (B) 液の添加を終了し、そのまま 1 時間攪拌した。得られた沈殿ケーキを、炭酸水素アンモニウム水溶液により洗浄したのち、生成物を 110℃ 乾燥機にて一昼夜乾燥し、その後、400℃ にて 1 時間焼成することにより、脱硫剤全量に基づき、ZnO 46 重量% と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11 重量% からなる担体に、Ni 21 重量% 及び Cu 22 重量% が担持された脱硫剤が得られた。

この脱硫剤の実施例 19 と同様に評価した脱硫性能を第 3 表に示す。



第 3 表

	脱 硫 性 能
	5 時間脱硫後の灯油中の硫黄分 ( p p m )
実施例 9	4
実施例 10	7
実施例 11	5
実施例 12	4
実施例 13	6
実施例 14	7
比較例 7	5 0

## 実施例 1 5

実施例 9 で得た脱硫剤 1 5 ミリリットルを、内径 1 7 m m のステンレス鋼製反応管に充填した。次いで、常圧下、水素気流中にて 1 2 0 ℃ に昇温し、1 時間保持したのち、さらに昇温し、3 8 0 ℃ で 1 時間保持することにより、脱硫剤を活性化した。

次に、反応管の温度を 1 5 0 ℃ に保持し、前記硫黄分濃度 6 5 重量 p p m の J I S 1 号灯油を、常圧下、L H S V 2 h<sup>-1</sup> で反応管を通過させ、さらに、下流にルテニウム系改質触媒（ルテニウム担持量 0 . 5 重量 %）2 0 ミリリットルが充填された改質器により、水蒸気改質処理した。

改質処理条件は、圧力：大気圧、水蒸気／炭素（S／C）モル比 2 . 5、L H S V：1 . 5 h<sup>-1</sup>、入口温度：5 0 0 ℃、出口温度：7 5 0 ℃である。

その結果、1 5 0 時間経過後の改質器出口での転化率は 1 0 0 %

であった。

なお、転化率は、実施例 4 と同様にして算出した。

#### 比較例 8

実施例 15 において、脱硫剤として、比較例 7 で得たものを用いた以外は、実施例 15 と同様にして、灯油の脱硫処理及び水蒸気改質処理を行った。

その結果、80 時間経過後、改質器出口の転化率は 100 % を下回り、120 時間経過後に改質器出口で油滴が確認された。

#### 実施例 16

水 500 ミリリットルに塩化ニッケル 50.9 g を溶解し、これに担体アルミナ（擬ペーマイト）0.6 g を加えたのち、1 モル／リットル濃度の硝酸水溶液 20 ミリリットルを加え、pH 1 に調整し、（A）液を調製した。

一方、水 500 ミリリットルに炭酸ナトリウム 33.1 g を溶解したのち、水ガラス 11.7 g（SiO<sub>2</sub> 濃度 29 重量％）を加え、（B）液を調製した。

次に、上記（A）液と（B）液を、それぞれ 80℃ に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を 80℃ に保持したまま 1 時間攪拌した。その後、蒸留水 60 リットルを用いて生成物を充分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 120℃ 送風乾燥機にて 12 時間乾燥し、さらに 300℃ で 1 時間焼成処理することにより、シリカーアルミナ担体上にニッケルが 63 重量％担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の水素吸着量は 0.75 ミリモル／g であり、実施例 1 と同様にして求めた 50 時間脱硫後の灯油中の硫黄分は 0.2 重量 ppm であった。

## 実施例 17

水 500 ミリリットル硝酸ニッケル 62.3 g を溶解し、これに担体（シリカ粉末）4 g を加えたのち、1 モル／リットル濃度の硝酸水溶液 20 ミリリットル加え、pH 1 に調整し、（A）液を調製した。

一方、水 500 ミリリットルに炭酸ナトリウム 33.1 g を溶解し、（B）液を調製した。

以下、実施例 16 と同様な操作を行い、シリカ担体上にニッケルが 60 重量％担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の水素吸着量は 0.50 ミリモル／g であり、実施例 1 と同様にして求めた 50 時間脱硫後の灯油中の硫黄分は 0.2 重量 ppm であった。

## 比較例 9

水 500 ミリリットルに硝酸ニッケル 62.3 g を溶解し、これに担体（珪藻土）4 g を加え、（A）液を調製した。

一方、水 500 ミリリットルに炭酸ナトリウム 33.1 g を溶解し、（B）液を調製した。

以下、実施例 16 と同様な操作を行い、珪藻土担体上にニッケルが 67 重量％担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤の水素吸着量は 0.32 ミリモル／g であり、実施例 1 と同様にして求めた 50 時間脱硫後の灯油中の硫黄分は 15.2 重量 ppm であった。

## 実施例 18

実施例 16 で得た脱硫剤 15 ミリリットルを、内径 17 mm のステンレス鋼製反応管に充填した。次いで、常圧下、水素気流中にて 120℃ に昇温し、1 時間保持したのち、さらに昇温し、380℃

で1時間保持することにより、脱硫剤を活性化した。

次に、反応管の温度を150℃に保持し、前記硫黄分濃度65重量ppmのJIS1号灯油を、常圧下、LHSV $3\text{ h}^{-1}$ で反応管を通過させ、さらに、下流にルテニウム系改質触媒（ルテニウム担持量0.5重量%）30ミリリットルが充填された改質器により、水蒸気改質処理した。

改質処理条件は、圧力：大気圧、水蒸気／炭素（S／C）モル比2.5、LHSV： $1.5\text{ h}^{-1}$ 、入り口温度：500℃、出口温度：750℃である。

その結果、150時間経過後の改質器出口での転化率は100%であった。

なお、転化率は、実施例4と同様にして算出した。

#### 比較例10

実施例18において、脱硫剤として、比較例9で得たものを用いた以外は、実施例18と同様にして、灯油の脱硫処理及び水蒸気改質処理を行った。

その結果、24時間経過後、改質器出口の転化率は100%を下回り、30時間経過後に改質器出口で油滴が確認された。

#### 実施例19

水500ミリリットルに塩化ニッケル50.9gを溶解し、これに擬ペーナイト0.6gを加えたのち、1モル／リットル濃度の硝酸水溶液20ミリリットルを加え、pH1に調整し、（A）液を調製した。

一方、水500ミリリットルに炭酸ナトリウム22.7gを溶解したのち、水ガラス11.7g（Si濃度29重量%）を加え、（B）液を調製した。

次に、上記（Ａ）液と（Ｂ）液を、それぞれ 80℃ に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、これに、水 50 ミリリットルに水酸化ナトリウム 7.8 g を溶解して 80℃ に加熱した溶液を加え、80℃ に保持しながら 1 時間攪拌した。

その後、蒸留水 60 リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 120℃ 送風乾燥機にて 12 時間乾燥し、さらに 300℃ で 1 時間焼成処理することにより、Si / Al モル比が約 5 のシリカーアルミナ担体上に、全重量に基づきニッケルが 6.3 重量％担持された脱硫剤を製造した。

#### 実施例 20

実施例 19 において、（Ｂ）液の調製に炭酸ナトリウム 33.1 g を用い、かつ水酸化ナトリウム水溶液を加えなかったこと以外は、実施例 19 と同様にして、Si / Al モル比が約 5 のシリカーアルミナ担体上に、全重量に基づきニッケルが 6.3 重量％担持された脱硫剤を製造した。

#### 実施例 21

実施例 19 において、（Ａ）液の調製に擬ベーマイト 0.6 g の代わりにベーマイトアルミナ 0.4 g を用い、かつ（Ｂ）液の調製に水ガラス（Si 濃度 2.9 重量％）12.5 g を用いた以外は、実施例 19 と同様にして、Si / Al モル比が約 8 のシリカーアルミナ担体上に、全重量に基づきニッケルが 6.3 重量％担持された脱硫剤を製造した。

#### 実施例 22

実施例 19 において、焼成処理を 250℃ で 1 時間行った以外は、実施例 19 と同様にして、Si / Al モル比が約 5 のシリカーアルミナ担体上に、全重量に基づきニッケルが 6.3 重量％担持された

脱硫剤を製造した。

### 実施例 2 3

実施例 1 9 において、(A) 液の調製で擬ペーマイト 0. 6 g の代わりにアルミナゾル (アルミナ濃度 2 0 重量%) 2. 9 g を用いた以外は、実施例 1 9 と同様にして、Si / Al モル比が約 5 のシリカーアルミナ担体上に、全重量に基づきニッケルが 6 3 重量% 担持された脱硫剤を製造した。

### 比較例 1 1

水 5 0 0 ミリリットルに塩化ニッケル 5 0. 9 g を溶解し、これにアルミナゾル (アルミナ濃度 2 0 重量%) 0. 8 g を加え (A) 液を調製した。この時の (A) 液の pH は 5 であった。

一方、水 5 0 0 ミリリットルに炭酸水素ナトリウム 1 8 g を溶解したのち、水ガラス 1 3. 2 g (Si 濃度 2 9 重量%) を加え、(B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液と (B) 液を、それぞれ 8 0 °C に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、8 0 °C に保持しながら 1 時間攪拌した。

その後、蒸留水 6 0 リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 1 2 0 °C 送風乾燥機にて 1 2 時間乾燥し、さらに 3 0 0 °C で 1 時間焼成処理することにより、Si / Al モル比が約 2 0 のシリカーアルミナ担体上に、全重量に基づきニッケルが 6 3 重量% 担持された脱硫剤を製造した。

### 比較例 1 2

水 5 0 0 ミリリットルに塩化ニッケル 5 0. 9 g を溶解し (A) 液を調製した。この時の (A) 液の pH は 5 であった。

一方、水 5 0 0 ミリリットルに水酸化ナトリウム 1 7. 1 g 溶解したのち、水ガラス 1 3. 8 g (Si 濃度 2 9 重量%) を加え、(

B) 液を調製した。

以下、比較例 1 1 と同様な操作を行い、シリカ担体上に、全重量に基づきニッケルが 6 3 重量% 担持された脱硫剤を製造した。

#### 比較例 1 3

比較例 1 1 と同様にして (A) 液を調製した。一方、水 5 0 0 ミリリットルに水酸化ナトリウム 1 7 . 1 g を溶解したのち、水ガラス 1 3 . 8 g (Si 濃度 2 9 重量%) を加え、(B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液と (B) 液を、それぞれ 8 0 °C に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、8 0 °C に保持しながら 1 時間攪拌した。

その後、蒸留水 6 0 リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 1 2 0 °C 送風乾燥機にて 1 2 時間乾燥し、さらに 4 5 0 °C で 1 時間焼成処理することにより、Si / Al モル比が約 2 0 のシリカーアルミナ担体上に、全重量に基づきニッケルが 6 3 重量% 担持された脱硫剤を製造した。

#### 比較例 1 4

水 5 0 0 ミリリットルに硝酸ニッケル 6 2 . 3 g を溶解し、これに担体 (珪藻土) 4 g を加え、(A) 液を調製した。

一方、水 5 0 0 ミリリットルに炭酸ナトリウム 3 3 . 1 g を溶解し、(B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液と (B) 液を、それぞれ 8 0 °C に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、8 0 °C に保持しながら 1 時間攪拌した。

その後、蒸留水 6 0 リットルを用いて生成物を十分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 1 2 0 °C 送風乾燥機にて 1 2 時間乾燥し、さらに 3 0 0 °C で 1 時間焼成処理することにより、珪藻土担体

上に、全重量に基づきニッケルが67重量%担持された脱硫剤を製造した。

#### 試験例

実施例19～23及び比較例11～14で得られた脱硫剤それぞれ15ミリリットルを、内径17mmのステンレス鋼製反応管に充填した。次いで、常圧下、水素気流中にて120℃に昇温し、1時間保持したのち、さらに昇温し、380℃で1時間保持することにより、脱硫剤をそれぞれ活性化した。

次に、温度を150℃に保持し、硫黄分濃度65重量ppmのJIS1号灯油を、常圧下、 $LHSV\ 3\ h^{-1}$ でそれぞれの反応管に供給開始した。

50時間経過した時点における処理灯油中の硫黄分濃度をそれぞれ分析し、脱硫性能を比較した。

その結果を、原料の種類などと共に、第4表に示す。なお、JIS1号灯油の蒸留性状は、実施例1と同じである。



第 4 表 - 1

		原 料				
		酸性水分散液			塩基性水溶液	
		N i 源	A l 源 (そ の 他 )	pH	S i 源	無機塩基
実施例	19	NiCl <sub>2</sub>	擬ベーマイト	1	水ガラス	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH
	20	NiCl <sub>2</sub>	擬ベーマイト	1	水ガラス	N a <sub>2</sub> C O <sub>3</sub>
	21	NiCl <sub>2</sub>	ベーマイトアルミナ	1	水ガラス	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH
	22	NiCl <sub>2</sub>	擬ベーマイト	1	水ガラス	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH
	23	NiCl <sub>2</sub>	アルミナゾル	1	水ガラス	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaOH
比較例	11	NiCl <sub>2</sub>	アルミナゾル	5	水ガラス	N a H C O <sub>3</sub>
	12	NiCl <sub>2</sub>	—	5	水ガラス	N a O H
	13	NiCl <sub>2</sub>	アルミナゾル	5	水ガラス	N a O H
	14	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	珪藻土	—	—	N a <sub>2</sub> C O <sub>3</sub>

第 4 表 - 2

		脱 硫 剤			評 価
		焼成温度 (℃)	S i / A l [モル比]	N i 担持量 (重量%)	S 分濃度 (重量 ppm)
実施例	19	3 0 0	5	6 3	0.2 未満
	20	3 0 0	5	6 3	0.2 未満
	21	3 0 0	8	6 3	0.2 未満
	22	2 5 0	5	6 3	0.2 未満
	23	3 0 0	5	6 3	0.2 未満
比較例	11	3 0 0	2 0	6 3	18.0
	12	3 0 0	—	6 3	17.7
	13	4 5 0	2 0	6 3	19.4
	14	3 0 0	—	6 7	15.2

第4表から分かるように、実施例の脱硫剤は、いずれも比較例の脱硫剤に比べて脱硫性能に優れている。

#### 実施例 2 4

水 5 0 0 ミリリットルに硝酸ニッケル 4 9 . 8 g 及び硝酸銅 1 0 . 3 g を溶解し、これに擬ペーマイト（担体） 0 . 9 g を加えたのち、1 モル／リットル濃度の硝酸水溶液 2 0 ミリリットルを加え、p H 1 に調整し、（A）液を調製した。一方、水 5 0 0 ミリリットルに炭酸ナトリウム 3 3 . 1 g を溶解し、これに水ガラス 1 1 . 7 g（S i O<sub>2</sub> 濃度 2 9 重量％）を加え、（B）液を調製した。

次に、上記（A）液と（B）液を、それぞれ 8 0℃ に加熱したのち、両者を瞬時に混合し、混合液の温度を 8 0℃ に保持したまま 1 時間攪拌した。その後、蒸留水 6 0 リットルを用いて生成物を充分に洗浄したのち、ろ過し、次いで固形物を 1 2 0℃ 送風乾燥機にて 1 2 時間乾燥し、さらに 3 0 0℃ で 1 時間焼成処理することにより、シリカーアルミナ担体（S i / A l 比 = 5）にニッケルが 6 1 重量％、銅が 1 9 . 8 重量％担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用い、実施例 9 と同様にして行った脱硫試験において、5 時間後の灯油中の硫黄分は 2 重量 p p m であった。

#### 実施例 2 5

実施例 2 4 において、硝酸ニッケル 4 9 . 8 g 及び硝酸銅 1 0 . 3 g に代えて、硝酸ニッケル 5 6 . 0 g 及び硝酸銅 5 . 2 g を用い、更に、擬ペーマイト 0 . 9 g に代えてγ-アルミナ 0 . 6 g を用いた以外は、実施例 2 4 と同様にしてシリカーアルミナ担体（S i / A l 比 = 5）にニッケルが 7 2 . 1 重量％、銅が 1 1 . 2 重量％担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用い、実施例 9 と同様にして行った脱硫試験におい

て、5時間後の灯油中の硫黄分は5重量ppmであった。

#### 実施例 2 6

実施例 2 4 において、硝酸ニッケル 4 9 . 8 g 及び硝酸銅 1 0 . 3 g に代えて、硝酸ニッケル 6 2 . 2 g 及び硝酸銅 5 1 . 7 g を用い、擬ペーマイトを 0 . 9 g に代えて 0 . 8 g 用い、更に炭酸ナトリウムを 3 3 . 1 g に代えて 7 0 g 用い、なおかつ水ガラス 1 1 . 7 g に代えてシリカ 2 . 5 g を用いた以外は、実施例 2 4 と同様にしてシリカーアルミナ担体 (Si / Al 比 = 8) にニッケルが 3 0 . 2 重量%、銅が 5 0 . 8 重量%担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用い、実施例 9 と同様にして行った脱硫試験において、5時間後の灯油中の硫黄分は8重量ppmであった。

#### 実施例 2 7

実施例 2 6 において、擬ペーマイト 0 . 9 g に代えてシリカ 4 . 0 g に代え、また、水ガラスを用いなかったこと以外は、実施例 2 6 と同様にしてシリカ担体にニッケルが 3 0 . 2 重量%、銅が 5 0 . 8 重量%担持された脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用い、実施例 9 と同様にして行った脱硫試験において、5時間後の灯油中の硫黄分は8重量ppmであった。

#### 比較例 1 5

水 1 0 0 0 ミリリットルに硝酸銅 5 8 g、硝酸ニッケル 6 9 . 8 g、硝酸亜鉛 1 1 6 . 6 g 及び硝酸アルミニウム 6 0 g を溶解し、(A) 液を調製した。一方、水 2 0 0 0 ミリリットルに炭酸ナトリウム 1 0 . 5 g を溶解して、(B) 液を調製した。

次に、上記 (A) 液と (B) 液を攪拌しながら、徐々に混合した。混合液の pH が 7 になった時点で炭酸ナトリウム溶液の添加を終了し、そのまま 1 時間攪拌した。その後、得られた沈殿ケーキを重

炭酸アンモニウムを用いて洗浄したのち、固形物を  $110^{\circ}\text{C}$  乾燥機にて一昼夜乾燥し、さらに  $400^{\circ}\text{C}$  で1時間焼成処理することにより、ニッケル量が21重量%、銅量が22重量%である脱硫剤を得た。

この脱硫剤を用い、実施例9と同様にして行った脱硫試験において、5時間後の灯油中の硫黄分は50重量ppmであった。

#### 実施例28

実施例24で得た脱硫剤15ミリリットルを、内径17mmのステンレス鋼製反応管に充填した。次いで、常圧下、水素気流中にて  $120^{\circ}\text{C}$  に昇温し、1時間保持したのち、さらに昇温し、 $380^{\circ}\text{C}$  で1時間保持することにより、脱硫剤を活性化した。

次に、反応管の温度を  $150^{\circ}\text{C}$  に保持し、前記硫黄分濃度65重量ppmのJIS 1号灯油を、常圧下、 $\text{LHSV } 2\text{ h}^{-1}$  で反応管を通過させ、さらに、下流にルテニウム系改質触媒（ルテニウム担持量0.5重量%）20ミリリットルが充填された改質器により、水蒸気改質処理した。

改質処理条件は、圧力：大気圧、水蒸気／炭素（S／C）モル比2.5、 $\text{LHSV} : 1.5\text{ h}^{-1}$ 、入り口温度： $500^{\circ}\text{C}$ 、出口温度： $750^{\circ}\text{C}$  である。

その結果、150時間経過後の改質器出口での転化率は100%であった。また、この反応期間中の脱硫処理灯油の硫黄分は0.2重量ppm未満であった。なお、転化率は、実施例4と同様にして算出した。

#### 比較例16

実施例28において、脱硫剤として、比較例15で得たものを用いた以外は、実施例28と同様にして、灯油の脱硫処理及び水蒸気

改質処理を行った。

その結果、80時間経過後、改質器出口の転化率は100%を下回り、120時間経過後に改質器出口で油滴が確認された。なお、80時間及び120時間経過した時点における脱硫処理灯油中の硫黄分は、それぞれ10重量ppm及び18重量ppmであった。

#### 産業上の利用可能性

本発明の脱硫剤は、石油系炭化水素中の硫黄分を0.2重量ppm以下まで効率よく吸着除去することができ、かつ寿命も長い。また、この脱硫剤を用いて脱硫処理された石油系炭化水素を水蒸気改質処理することにより、燃料電池用水素を効果的に製造することができる。

さらに、本発明の方法によれば、脱硫性能に優れるニッケル系脱硫剤やニッケル-銅系脱硫剤を効率よく製造することができる。

## 請求の範囲

1. シリカーアルミナ担体に少なくともニッケルを担持した脱硫剤であって、上記シリカーアルミナ担体における  $\text{Si} / \text{Al}$  モル比が 10 以下であることを特徴とする石油炭化水素用脱硫剤。
2. 担体の細孔直径 3 nm 以下の細孔比表面積が  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。
3. 担体上に更に銅を担持して成る請求の範囲第 1 項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。
4. 石油系炭化水素が灯油である請求の範囲第 1 項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。
5. 担体に、(A) ニッケルと、(B) 銅と、(C) アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、貴金属及び希土類元素の中から選ばれる少なくとも一種とを担持してなる請求の範囲第 1 項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。
6. アルカリ金属がカリウム又はナトリウムあるいはその両方である請求の範囲第 5 項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。
7. アルカリ土類金属がカルシウム又はマグネシウムあるいはその両方である請求の範囲第 5 項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。

8. 遷移金属がマンガン又は亜鉛あるいはその両方である請求の範囲第5項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。

9. 貴金属が白金、金、銀、パラジウム、ルテニウム及びロジウムの中から選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第5項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。

10. 希土類元素がランタン又はセリウムあるいはその両方である請求の範囲第5項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。

11. シリカーアルミナ担体上に少なくともニッケルが担持されてなり、かつ水素吸着量が0.4ミリモル/g以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の石油系炭化水素用脱硫剤。

12. 担体上にニッケルを、金属ニッケルとして40重量%以上担持してなることを特徴とする請求の範囲第1項、第5項又は第11項に記載の石油系炭化水素用脱硫剤。

13. 請求の範囲第1項、第2項、第5項又は第11項に記載の脱硫剤を用いて石油系炭化水素を脱硫処理したのち、水蒸気改質触媒と接触させることを特徴とする燃料電池用水素の製造方法。

14. 水蒸気改質触媒がルテニウム系触媒である請求の範囲第13項記載の製造方法。

15. シリカーアルミナ担体上にニッケルを担持してなる脱硫剤を製造するに当たり、ニッケル源及びアルミニウム源を含むpH 2以下の酸性水溶液または酸性分散液と、ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液とを混合したのち、生成した固形物を取り出し、焼成することを特徴とする石油系炭化水素用脱硫剤の製造方法。
16. ケイ素源及び無機塩基を含む塩基性水溶液が、無機塩基として $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、又は $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と $\text{NaOH}$ を含むものである請求の範囲第15項記載の製造方法。
17. ニッケル源及びアルミニウム源を含むpH 2以下の酸性水溶液または酸性分散液がアルミニウム源として擬ペーマイト、ペーマイトアルミナ及びγ-アルミナの中から選ばれる少なくとも一種を含むものである請求の範囲第15項記載の製造方法。
18. 200～400℃の温度で焼成を行う請求の範囲第15項記載の製造方法。
19. シリカーアルミナ担体上にニッケル及び銅を担持してなる脱硫剤を製造する方法において、ニッケル源、銅源及び担体を含むpH 2以下の酸性水溶液または酸性水分散液と、無機塩基を含む塩基性水溶液とを混合したのち、生成した固形物を焼成することを特徴とする石油系炭化水素用脱硫剤の製造方法。
20. シリカーアルミナ担体上にニッケル及び銅を担持してなる脱硫剤を製造する方法において、ニッケル源、銅源及び担体を含むpH



2 以下の酸性水溶液または酸性水分散液と、無機塩基及び担体を含む塩基性水溶液とを混合したのち、生成した固形物を焼成することを特徴とする請求の範囲第 1 9 項記載の製造方法。

21. 無機塩基を含む塩基性水溶液が、無機塩基として、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムを含むものである請求の範囲第 1 9 項又は第 2 0 項に記載の製造方法。

22. 2 0 0 ～ 4 0 0 ℃ の温度で焼成を行う請求の範囲第 1 9 項又は第 2 0 項に記載の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02861

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/74, 21/12, 32/00, C10G25/00, C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-37/36, C10G25/00, 45/00, C01B3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2000-42408, A (Tonen Corporation),	1, 11
Y	15 February, 2000 (15.02.00),	4, 13, 14
A	& EP, 992285, A1	2, 3, 5-10, 12,
	Par. Nos. [0009], [0020] to [0028]; working example	15-22
X	JP, 7-194976, A (Tonen Corporation),	1, 2, 11
Y	01 August, 1995 (01.08.95) (Family: none)	4, 13, 14
A	Claim 1; Par. No. [0014]; working example	3, 5-10, 12,
		15-22
Y	US, 5130115, A (Nippon Oil Company, Ltd.),	4
	14 July, 1992 (14.07.92),	
	& JP, 1-188406, A	
	Claims	
Y	JP, 8-196907, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),	4, 13, 14
	06 August, 1996 (06.08.96) (Family: none)	
	Claims; Par. Nos. [0056] to [0057]	
A	EP, 565025, A1 (Nippon Oil Company, Ltd.),	3, 5-10
	13 October, 1993 (13.10.93),	
	& US, 5800798, A & JP, 6-315628, A	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 18 June, 2001 (18.06.01)

Date of mailing of the international search report  
 26 June, 2001 (26.06.01)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl.<sup>7</sup> B01J23/74, 21/12, 32/00, C10G25/00, C01B3/38

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-37/36, C10G25/00, 45/00, C01B3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 2000-42408, A (東燃株式会社) 15. 2月. 2000 (15. 02. 00) & EP, 9 92285, A1 【0009】、【0020】～【0028】、実施例	1, 11 4, 13, 14 2, 3, 5-10, 12, 15-22
X Y A	JP, 7-194976, A (東燃株式会社) 1. 8月. 1995 (01. 08. 95) (ファミ リーなし) 特許請求の範囲第 1 項、【0014】、実施例	1, 2, 11 4, 13, 14 3, 5-10, 12, 15 -22
Y	US, 5130115, A (日本石油株式会社) 14. 7月. 1992 (14. 07. 92) & JP, 1-188406, A 特許請求の範囲	4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
18. 06. 01

国際調査報告の発送日  
26.06.01

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-196907, A (出光興産株式会社) 6. 8月. 1996 (06. 08. 96) (ファ ミリーなし) 特許請求の範囲、【0056】～【0057】	4, 13, 14
A	EP, 565025, A1 (日本石油株式会社) 13. 10月. 1993 (13. 10. 93) & US, 5800798, A & JP, 6-315628, A	3, 5-10